

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000851

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0020944
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0020944 호
Application Number 10-2004-0020944

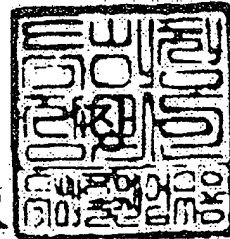
출 원 일 자 : 2004년 03월 26일
Date of Application MAR 26, 2004

출 원 인 : 김효성 외 1.명
Applicant(s) KIM, HY0 SUNG, et al

2005 년 06 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2004.03.26
【발명의 국문명칭】	폴리에스텔과 폴리아미드 혼성 폐기물을 재활용한 고기능성 수지 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	omitted
【출원인】	
【성명】	김효성
【출원인코드】	4-2001-050613-1
【출원인】	
【성명】	김도균
【출원인코드】	4-2001-050612-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김효성
【성명의 영문표기】	KIM,hyo sung
【주민등록번호】	771110-1101311
【우편번호】	449-912
【주소】	경기도 용인시 구성읍 마북리 현대홈타운 114동 1104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김도균
【성명의 영문표기】	KIM,Do GyoIn
【주민등록번호】	740117-1101319
【우편번호】	449-912
【주소】	경기도 용인시 구성읍 마북리 현대홈타운 114동 1104호

【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김충길
【성명의 영문표기】	KIM,choong kil
【주민등록번호】	441005-1113914
【우편번호】	449-912
【주소】	경기도 용인시 구성읍 마북리 현대홈타운 114동 1104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김윤희
【성명의 영문표기】	KIM,yul wha
【주민등록번호】	750525-2101318
【우편번호】	435-758
【주소】	경기도 군포시 금정동 875 퇴계A 367동 703호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 출원인 김효성 (인) 출원인 김도균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 39,000 원
【가산출원료】	11 면 37,400 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	76,400 원
【감면사유】	개인(70%감면)
【감면후 수수료】	23,000 원

【첨부서류】

1. 요약서 · 명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 및 폴리아미드가 서로 분리할 수 없는 형태로 이루어진 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물(이하 혼성폐기물이라 한다.)을 재활용하여 산가 1~150mgKOH/g, 중량평균분자량 3,000~50,000, 연화점 10~150℃의 중합체를 과상상태 또는 상용성, 용해성, 분산성이 좋은 액상의 폴리에스테르-아미드 수지 조성물 및 산가 20mgKOH/g 이상의 중합체는 염기성 화합물로 중화염을 만들어 수용성 폴리에스테르-아미드 수지 조성물을 제조하여 합성수지 미립자, 마이크로캡슐, 흡착제, 전자사진용 중합법 토너 결합제, 섬유 가공제, 제지 사이즈제 및 지력증강제, 폐수처리제, 분산제, 시멘트 혼화제, 잉크젯 잉크 결합제, 에폭시 수지 경화제 및 개질제, 수분산 에폭시수지 경화제 및 개질제로 사용하고 산가 10mgKOH/g 이하의 과상 또는 용액상 폴리에스테르-아미드 수지조성물은 인쇄잉크, 도료, 분체도료, 접착제, 핫멜트접착제, 분쇄법 토너의 결합제, 방수제, 불포화 폴리에스테르-아미드수지, 폴리우레탄수지 등의 산업상 유용한 재료로 활용될 수 있다.

【색인어】

폴리에스테르, 폴리아미드, 해중합, 축중합, 재활용, 혼성폐기물

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리에스텔과 폴리아미드 혼성 폐기물을 재활용한 고기능성 수지 및 그 제조 방법{omitted}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 폴리에스텔 및 폴리아미드가 혼성되어 분리하기 불가능한 폴리에스텔과 폴리아미드 혼방섬유폐기물, 폐플라스틱 맥주병, 폐복합성형품 등의 폴리에스텔과 폴리아미드 혼성폐기물(이하 혼성 폐기물이라 한다)을 재활용하여 신소재용 폴리에스텔-아미드 수지조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 근래 PET와 나일론으로 대표되는 폴리에스텔 및 폴리아미드가 플라스틱 소재로 섬유, PET병, 필름, 사출성형재로 광범위하게 사용되어 이들의 제조과정 및 사용 후에 발생하는 폐기물이 환경문제로 대두될 만큼 다량이나 이들을 재활용하는 양이 극히 제한적이고 또한 단순한 물리적으로만 열용융 처리하여 변형품을 만드는 기술수준이어서 재생품의 품질이 만족스럽지 못하여 재활용하는 양이 극히 제한적이었다. 특히 플라스틱 맥주병과 복합성형품은 폴리에스텔과 폴리아미드 혼성품임으로 전혀 재활용되지 않아 이들의 처리에 큰 문제가 되고 있으며 이를 해결할 방법이 간절히 요구되고 있는 실정이다. 더구나 고기능성 소재를 얻기 위한 연구 및 제조는 지금까지 이루어

지지 않았다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <2> 본 발명자들은 종래 기술의 제반 문제점을 해소하기 위하여 예의 연구한 결과 혼성폐기물을 물리적으로 분쇄한 후 해중합하고 축중합 반응을 일으켜서 괴상또는 액상의 원하는 물성의 중합체를 얻음으로서 고기능성과 고부가가치를 갖는 산업상 유용한 제품으로 탄생시킬 수 있다는 결론에 도달하여 본 발명을 완성하여 폴리에스테르-아미드수지 조성물을 제조하는 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

【발명의 구성】

- <3> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 (1) 고체수지를 이용한 해중합 양태, (2) 다가알콜을 이용한 해중합 양태, (3) 다가알콜과 고체수지를 함께 이용한 해중합 양태, (4) 올리고머를 이용한 해중합 양태, (5) 지방산의 모노글리세리드 및 지방산의 모노알콜라이드를 이용한 해중합 양태로 개시되며
- <4> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 제1 양태에서 본 발명은
- <5> (a) 혼성 폐기물을 고체 수지로 해중합하고 다염기산을 가하여 부가 반응시키는 단계
- <6> (b) 상기 해중합 생성물을 다가알콜과 중축합 반응시켜 산가 1~150mgKOH/g 의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계; 및
- <7> (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가가 20mgKOH/g 이상인 경우에는 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 괴상 또는 용액 상태로 회수하고, 산가가

20mgKOH/g 이하인 경우에는 과상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 혼성폐기물의 재활용 방법을 제공한다.

<8> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 제2 양태에서 본 발명은,

<9> (a) 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합하고 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 얻는 단계

<10> (b) 상기 해중합 생성물을 다염기산과 반응시킨 후, 다시 그 반응 생성물을 다가알콜과 중축합시켜 사슬말단에 2~3개의 카르복실기를 갖는 산가 1~150mgKOH/g의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계 및

<11> (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 염기성 화합물과 반응시켜 얻은 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매에 분산시켜 수용성 및 수분산 폴리에스테르 용액을 얻는 단계를 포함하는 혼성폐기물의 재활용 방법을 제공한다.

<12> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 제3 양태에서 본 발명은,

<13> (a) 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합하고 해중합 안정화 고형수지로 안정화된 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 얻는 단계

<14> (b) 상기 해중합 생성물을 다염기산, DMSSIP(디메틸 5-술포이소프탈레이트 소듐염) 또는 이들의 혼합물과 중축합 반응시킨 후 다시 산가조절용 다가알콜을 첨가하여 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계 및

<15> (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물에 용해시킨 수용액 상태, 친수성

유기 용매에 용해시킨 유기 용액 상태, 또는 괴상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 혼성폐기물의 재활용 방법을 제공한다.

<16> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 제4 양태에서 본 발명은,

<17> (a) 다가알콜과 DMSSIP를 포함하는 방향족 디카복실산의 설폰산 알카리금속 염과 반응시켜 폴리에스테르 올리고머를 제조하는 단계;

<18> (b) 상기 폴리에스테르 올리고머를 혼성 폐기물과 반응시켜 상기 혼성 폐기물을 해중합시키고, 이어서 에스테르 교환반응을 동반하는 중축합에 의하여 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계;

<19> (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물에 용해시킨 수용액 상태, 친수성 용매에 용해시킨 유기 용액 상태, 또는 괴상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 혼성폐기물의 재활용 방법을 제공한다.

<20> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 제 5 양태에서 본 발명은

<21> (a) 유지(Oil & Fat)를 글리세린을 포함하는 다가알콜과 에스테르 교환 반응시켜 지방산의 모노글리세리드 및 지방산의 모노알콜라이드를 제조한 후 혼합폐기물을 가하여 해중합 시키는 단계;

<22> (b) 상기 해중합 조성물에 다염기산과 다가알콜을 가하여 축중합시켜 폴리에스테르 아미드 중합체를 포함하는 유지변성 알키드수지를 제조하는 단계;

<23> (c) 상기 폴리에스테르 아미드 중합체를 포함하는 유지변성 알키드 수지를 솔벤트나프사 및 키시렌 등 유기 용매에 용해시킨 유기용액 상태로 회수하는 단계를

포함하는 혼성 폐기물을 재활용하는 방법을 제공한다.

<24> 본 발명에 따른 혼성폐기물의 재활용 방법에 따르면, 혼성폐기물을 재활용하여 액상 또는 고상의 상용성, 용해성, 분산성이 좋은 폴리에스테르-아미드 수지를 용이하게 얻을 수 있다. 상세하게는, 본 발명의 재활용 방법에 의하여 얻은 폴리에스테르-아미드 수지는 상용성 및 분산성이 우수하고 용해성 및 접착성이 우수하다. 따라서 본 발명에 의하여 재활용된 폴리에스테르-아미드 수지는 합성수지 미립자, 마이크로 캡슐, 흡착제, 전자사진용 중합법 토너 결착제, 섬유가공제, 제지 사이즈제 및 지력증강제, 폐수처리제, 시멘트혼화제, 잉크젯 잉크 결착제, 에폭시 수지 경화제 및 개질제, 수분산 에폭시수지 경화제 및 개질제, 인쇄잉크, 도료, 분체도료, 접착제, 핫멜트 접착제, 분쇄법 토너의 결착제, 방수제, 가교경화형 불포화 폴리에스테르-아미드 수지, 폴리우레탄 수지등의 산업상 유용한 재료로 이용될 수 있다.

<25> 이어서, 본 발명의 각 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용방법에 대하여 상세하게 설명한다.

<26> 먼저, 본 발명의 제1 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용방법에 대하여 설명한다.

<27> 본 발명의 제1 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용 방법은,

<28> (a) 혼성폐기물을 해중합 시키는 단계

<29> (b) 상기 해중합 생성물을 다가알콜과 중축합 반응시켜 산가 1~150mgKOH/g

의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계 및

<30> (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가가 20mgKOH/g 이상인 경우에는 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 괴상 또는 용액 상태로 회수하고, 산가가 20mgKOH/g 이하인 경우에는 괴상 상태로 회수하는 단계를 포함한다.

<31> 상기 (a) 단계는 수거된 혼성폐기물을 해중합시키는 단계이다. 즉, 혼성폐기물을 물리적으로 분쇄한 후 질소가스와 같은 불활성 가스 분위기중에서 용융시킨 후, 고체수지 용해제와 반응시켜 1차 해중합시킨다. 상기 고체수지 용해제 분자구조내의 아비에틴산 (Abietic acid), 피마릭산 (Pimaric acid), 복합수지산 등의 공액 결합과 같은 반응성 관능기를 갖는 성분들이 혼성폐기물중의 에스테르 결합 및 아미드 결합과 반응하여 주쇄를 절단하여 혼성폐기물을 해중합시켜 그의 분자량을 저하시킨다. 본 발명에서 사용될 수 있는 고체수지 용해제의 구체적인 예는 검 로진, 우드 로진, 탈로진, 수첨로진, 말레인화 로진, 로진 에스테르, 피넨 수지, 디펜텐 수지, C5계 석유수지, C9계 석유수지, 대비(dammar)수지, 코팔(copal) 수지, DCPD수지, 수첨 DCPD수지, 말레인화 스티렌수지, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<32> 상기 고체수지 용해제 대 상기 혼성폐기물의 혼합비는 중량비를 기준으로 1:10 ~ 10:1인 것이 바람직하다. 상기 혼합비가 1:10 미만이면 해중합 불량률의 문제점이 있고, 10:1을 초과하면 내열성 및 기계적 물성 불량률의 문제점이 있다.

<33> 이어서, 고유점도 조절 및 분자량 조절을 위하여 상기 해중합 생성물을 다염기산과 반응시켜 2차 해중합 및 부가반응(Diels-Alder Reaction)을 더욱 일으킨다.

본 발명에서 사용될 수 있는 다염기산의 구체적인 예는 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디픽산, 아제라인산, 세바신산, 무수테트라하이드로프탈산, 무수말레인산, 푸말산, 이타콘산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 숙신산, 사이클로헥산디카복실산, 나프탈렌 디카복실산, 다이머산, C6~C25지방산, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<34> 상기 다염기산은 상기 1차 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~70중량% 사용 되는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 1중량% 미만이면 고융점 중합체 생성으로 개질불량의 문제점이 있고, 70중량%를 초과하면 다량의 다가알콜의 소요에 의한 경제성의 문제점이 있다.

<35> 상기 (b) 단계는 이전 (a) 단계의 해중합 생성물을 다가알콜과 중축합 반응 시켜 산가를 조절하고 분자량을 증가시키는 단계이다.

<36> 본 발명에서 사용될 수 있는 다가알콜의 구체예는 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 1, 3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 지방산의 모노글리세리드 및 지방산의 모노다가알콜라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<37> 다가 알콜의 사용량은 상기 (a) 단계의 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~70중량%인 것이 바람직하다. 1중량% 미만이면 고융점 중합체 생성으로 개질불량의 문제점이 있고, 70 중량%를 초과하면 고분자량 중합체가 생성되어 수용성 또는

수분산성 불량의 문제점이 있다.

<38> 이때 얻어진 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가는 1~150mgKOH/g으로 조절 되는 것이 수용성 및 수분산성의 측면에서 바람직하다. 산가가 1mgKOH/g 미만이면 수용성 및 수분산성 불량의 문제점이 있고, 산가가 150mgKOH/g를 초과하면 접착성, 화학적 물성, 전기적 물성의 문제점이 있다.

<39> 상기 (a), (b) 단계의 반응은 모두 용융상태의 괴상에서 진행되는데, 반응물 전체의 중량을 기준으로 0.05~0.5중량%의 DBTO과 같은 반응촉매의 존재하에서 진행되는 것이 반응속도를 촉진하는 측면에서 바람직하다. 또한 상기 (a), (b) 단계는 200~250℃의 온도범위에서 실시되는 것이 바람직하다. 반응온도가 200℃ 미만이면 반응속도 지연 및 저분자량 중합체 생성의 문제점이 있고, 250℃를 초과하면 산화 반응 및 고분자량 중합체 생성의 문제점이 있다.

<40> 상기 (b) 단계에서 얻어진 폴리에스테르-아미드 중합체는 중량 평균분자량이 3,000~50,000이고, 연화점이 10~150℃이 되도록 조절되는 것이 접착성, 기계적 물성의 측면에서 바람직하다.

<41> 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가가 20mgKOH/g 이상인 경우에는 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 괴상으로 회수할 수 있을 뿐만 아니라 용도에 맞는 충분한 수용성을 얻을 수 있으므로 수용액, 친수성 유기용매 또는 이들의 혼합용매에 용해시킨 용액 상태로도 회수할 수 있다. 반대로, 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가가 20mgKON/g 이하인 경우에는 충분한 수용성을 얻을 수 없으므로 수용액 상태로는 회수할 수 없고 용도에 따라 고체 상태로 사용하거나

용매에 용해시켜 사용하기 위하여 과상 상태로 회수하는 것이 바람직하다.

<42> (c) 단계에서 폴리에스테르-아미드 중합체를 용액 상태로 회수하는 경우에는 바람직하게는 다음과 같은 단계에 의하여 용액화 될 수 있다.

<43> 즉, 먼저 (b) 단계에서 얻어진 산가 20mgKOH/g 이상의 폴리에스테르-아미드 중합체를 염기성 화합물과 반응시켜 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는다. 중화 프로세스에서 폴리에스테르-아미드 중합체 내에 존재하는 카르복실기는 해당 중화염 구조로 전환되어 수용성이 증가된다. 본 발명에서 사용될 수 있는 염기성 화합물의 구체예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화 리튬, 유기 아민 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 염기성 화합물의 사용량은 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 3~30중량% 인 것이 바람직하다. 염기성 화합물의 사용량이 3중량% 미만이면 수용성 또는 수분산성 불량 등의 문제점이 있고, 30중량%를 초과하면 접착성, 화학적 물성, 전기적 물성의 문제점이 있다.

<44> 상기 중화된 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매에 용해시키면 폴리에스테르 수용액 또는 폴리에스테르 유기용액을 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 친수성 용매의 구체예는 알콜류, 에테르류, 아세톤, 디아세톤알콜, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로푸란, 에틸셀솔브, 프로필셀솔브, 부틸셀솔브, N-메틸-2-피롤리돈 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<45> 상기 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매는, 상기 중화된 폴리에스테르-

아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~10배 사용되는 것이 바람직하다. 용매의 사용량이 1배 미만이면 작업성의 문제점이 있고, 10배를 초과하면 용액이 과다하게 희석되어 접착성, 효율성의 문제점이 있다.

<46> 이어서, 본 발명의 제2 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용방법에 대하여 설명한다.

<47> 먼저, 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합한다. 상기 다가 알코올의 히드록실기는 혼성폐기물중의 에스테르 결합과 반응하여 주쇄를 절단하여 혼성폐기물을 해중합시켜 그의 분자량을 저하시킨다. 본 발명의 제2 양태에서 사용될 수 있는 다가알콜의 구체예는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리 에틸렌 글리콜, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 지방산모노글리세리드 및 지방산모노다가알콜라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<48> 이어서, 상기 해중합 생성물을 다염기산과 반응시킨 후, 다시 그 반응 생성물을 다가알콜과 중축합시켜 사슬말단에 2~3개의 카르복실기를 갖는 산가 1~150mgKOH/g의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는다.

<49> 본 발명의 제2 양태의 재활용 방법에서 사용될 수 있는 다염기산의 구체예는 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디픽산, 아제라인산, 세바신산, 무수테트라하이드로프탈산, 무수말레인산, 푸말산, 이타콘산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 숙신산, 사이클로헥산디카복실산, 나프탈렌 디카복실산,

다이어산, C6~C25지방산 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다염기산은, 이전 단계의 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~50중량% 사용되는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 1중량% 미만이면 고융점 중합체 생성으로 개질불량의 문제점이 있고, 50중량%를 초과하면 다량의 다가알콜의 소요에 의한 경제성의 문제점이 있다.

<50> 이어서, 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 염기성 화합물과 반응시켜 물 또는 친수성 유기용매에 대한 용해성이 증가된 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는다. 본 발명의 제2 양태의 재활용 방법에서 사용될 수 있는 염기성 화합물의 구체예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화 리튬, 유기 아민 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 염기성 화합물은 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~30중량% 사용되는 것이 바람직하다. 1중량% 미만이면 물 또는 친수성 유기용매와 물의 혼합용매에 대한 용해성이 불충분한 문제점이 있고 30중량%를 초과하면 접착성 불량 및 화학적 물성, 전기적 물성의 문제점이 있다.

<51> 이어서, 상기 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성용매 또는 이들의 혼합용매에 분산시킴으로써 최종적으로 혼성폐기물을 수용성 및 수분산 폴리에스테르-아미드 용액의 형태로 회수할 수 있다. 본 발명의 제2 양태에 따른 재활용 방법에서 사용될 수 있는 친수성 용매의 구체예는 알콜류, 아세톤, 디아세톤알콜, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에틸셀솔브, 프로필셀솔브, 부틸셀솔브, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈 또는 이들의 혼합물을 포함하지

만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<52> 상기 친수성 용매의 사용량은 상기 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~100중량% 인 것이 바람직하다. 상기 용매의 사용량이 1중량% 미만이면 용해불량의 문제점이 있고, 100중량%를 초과하면 환경 및 경제성의 문제점이 있다. 또한 본 발명의 제 2양태의 응용으로 혼성폐기물을 해중합시켜 얻은 생성물에 다염기산과 다가알콜을 반응시켜 산가 1~10mgKOH/g, 히드록실가 5~200mgKOH/g인 폴리에스테르아미드 폴리올을 만들고 여기에 디이소시아네이트를 가하여 반응시켜 폴리우레탄 수지를 얻고 또한 폴리에스테르 아미드 중합체에 중합금지제가 함유된 에틸렌성 비닐단량체를 가하여 용해시켜 가교경화형 불포화 폴리에스테르아미드 수지를 얻을 수 있다.

<53> 이어서, 본 발명의 제3 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용방법에 대하여 설명한다.

<54> 먼저, 상기 제2 양태의 재활용 방법에서 설명한 방법과 동일한 방법에 따라 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합하고 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 얻는다.

<55> 이어서 위의 해중합된 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 해중합 안정화 고형수지와 반응시켜 에스테르 교환 반응 으로부터 안정화된 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 얻는다. 해중합 안정화 고형수지는 중합도 조절 특성 때문에 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 가역반응으로부터 안정화시킬 수 있다. 본 발명의 제2 태양에서 사용될 수 있는 해중합 안정화 고형수지의 구체예는, 검 로진, 우

드 로진, 탈로진, 수첨로진, 말레인화 로진, 로진 에스테르, 피넨 수지, 디펜텐 수지, C5계 석유수지, C9계 석유수지, 대머(dammar)수지, 코팔(copal) 수지, DCPD수지, 수첨 DCPD수지, 말레인화스티렌수지 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 해중합 안정화 고형수지의 사용량은 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~100중량% 인 것이 바람직하다. 상기 사용량이 1중량% 미만이면 고유점도 및 중합도 조절의 문제점이 있고, 상기 사용량이 100 중량%를 초과하면 내열성 및 기계적 성질의 문제점이 있다.

<56> 이어서, 상기 해중합 생성물을 다염기산, DMSIP(디메틸 5-술포이소프탈레이트의 소디움솔트) 또는 이들의 혼합물과 중축합 반응시킨다. 이때 사용될 수 있는 다염기산의 구체예 및 그 사용량은 제2 양태의 경우와 동일하다. DMSIP는 수용성 또는 수분산성 촉진을 위하여 사용되는데, DMSIP가 다염기산과 혼합되어 사용되는 경우, DMSIP는 다염기산의 중량을 기준으로 1~30 중량% 혼합되는 것이 바람직하다. DMSIP의 사용량이 1 중량% 미만이면 DMSIP 사용효과를 실질적으로 얻을 수 없고, DMSIP의 사용량이 30중량%를 초과하면 내수성 및 화학적 물성, 전기적 물성의 문제점이 있다.

<57> 계속해서, 상기 결과물에 산가조절용 다가알콜을 첨가하여 더욱 중축합반응 시킴으로써 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는다. 이때 사용될 수 있는 다가알콜의 구체예는 제2 양태의 경우와 동일하다.

<58> 이어서, 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성 유기용매 또는 이들의 혼합용매에 용해시킴으로써 수용액 상태, 친수성 유기용매에 용해된 유기 용액

상태, 또는 괴상 상태로 회수한다. 이때 사용될 수 있는 친수성 유기용매의 구체에 및 사용량은 제2 양태의 재활용방법의 경우와 동일하다. 이어서, 본 발명의 제4 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용방법에 대하여 설명한다.

<59> 먼저, DMSIP를 포함하는 방향족 디카르복실산의 설폰산 알칼리금속염 잔기가 함유된 폴리에스테르 올리고머를 제조한다. 이 폴리에스테르 올리고머는 통상적인 폴리에스테르 제조방법인 에스테르 교환반응법 또는 직접 에스테르화법을 통하여 제조될 수 있다. 생성된 폴리에스테르-아미드 중합체의 물 또는 친수성 용매와 물의 혼합용매에 대한 용해성을 증가시키기 위하여 DMSIP를 포함하는 방향족 디카르복실산의 설폰산 알칼리금속염이 혼합되어 사용된다. 이때, 방향족 디카르복실산의 설폰산 알칼리금속염의 사용량은 다 염기산의 중량을 기준으로 1~30중량% 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 1 중량% 미만이면 방향족 디카르복실산의 설폰산 알칼리금속염 첨가효과를 실질적으로 얻을 수 없고, 30 중량%를 초과하면 얻어지는 폴리에스테르-아미드의 열적 및 기계적 물성이 실용적 목적에 불충분한 문제점이 있다.

<60> 이어서, 상기 방향족 디카르복실산의 설폰산 알칼리 금속염 잔기가 함유된 폴리에스테르 올리고머를 혼성폐기물과 반응시켜 상기 혼성폐기물을 해중합시킨다. 반응을 계속 진행시키면 에스테르 교환반응을 동반하는 중축합에 의하여 물 또는 친수성 용매와 물의 혼합 용매에 대한 용해성이 증가된 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻을 수 있다.

<61> 마지막으로, 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성용매 또는 이들

의 혼합용매에 용해시킨 수용액 또는 친수성 유기 용액으로 회수한다. 이때 사용될 수 있는 친수성 용매의 구체예 및 그 사용량은 제2 양태에 따른 재활용방법과 동일하다. 한편, 중축합 반응이 완료된 후, 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 그대로 괴상 상태로도 회수할 수 있는 것은 물론이다.

<62> 이어서 본 발명의 제 5양태에 따른 혼성 폐기물의 재활용 방법에 대하여 설명한다.

<63> 먼저 유지(Oil&Fat)를 글리세린을 포함하는 다가알콜과 에스테르 교환 반응을 시켜 지방산의 모노글리세리드 또는 지방산의 모노다가알콜라이드를 제조한다. 생성된 지방산의 모노글리세리드 또는 지방산의 모노다가알콜라이드에 혼성 폐기물을 가하여 반응시켜 해중합 생성물을 얻는다. 이어서 상기 해중합 생성물에 다염기산을 가하여 중축합 시킨후 다가알콜을 가하여 산가조절을 하며 더욱 중축합 반응을 계속하여 폴리에스테르-아미드 중합체를 포함하는 유지변성 알키드 수지를 얻고 솔벤트나프사, 키시렌등 유기용제에 용해시켜 유지변성 알키드 수지 유기용액을 제조한다. 이때 사용될 수 있는 다염기산과 다가알콜의 구체예는 제2의 양태와 동일하다.

<64> 지금까지 설명한 본 발명의 제1 내지 제5 양태에 따른 혼성폐기물의 재활용 방법에 따르면, 괴상 또는 용액 상태의 폴리에스테르-아미드 수지를 얻을 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지는 일정하중 압출세관식 레오미터로 측정한 결과 유출개시온도(Tfb)가 10~110℃, 유출종료온도(Tend)가 110~165℃이었고, 유리전이온도(Tg)는 10~85℃ 이었다. 또한 사슬말단에 카르복실기를 2~3개 가지므로 반응성과 분산성이 좋다. 따라서, 본 발명에 의하여 재활용된 폴리에스테

트-아미드 수지는 합성수지 미립자, 마이크로 캡슐, 흡착제, 전자사진용 중합법 토너 결착제, 섬유가공제, 제지 사이즈제 및 지력증강제, 폐수처리제, 시멘트혼화제, 잉크젯 잉크 결착제, 에폭시 수지 경화제 및 개질제, 수분산 에폭시수지 경화제 및 개질제 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

<65> 이하에서는 본 발명에 따라 혼성폐기물로부터 재생된 폴리에스테르를 결착제로서 이용하여 정전하 현상용 토너를 제조하는 방법을 설명한다. 즉, 본 발명에 의해 재생된 폴리에스테르-아미드 수지에 착색제, 전하조절제 및 이형제를 첨가한 조성물을 이용하면 통상적인 중합법 또는 분쇄법에 의하여 정전하 현상용 토너를 제조할 수 있다.

<66> 본 발명의 수용성 폴리에스테르-아미드 수지 조성물은 분산성, 상용성, 용해성이 좋아서 약물, 향료, 금속분말 등을 코어물질로 택하여 표면에 셀을 형성할 수 있으므로 이들과 혼합하여 현탁촉진제가 포함된 수중에 투입하여 현탁처리시켜 여과하고 수세건조하여 입자경이 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 합성수지 미립자를 제조하여 화장품, 약물담체, 전자재료로 사용할 수 있다.

<67> 본 발명의 수용성 폴리에스테르-아미드 조성물은 상용성, 용해성, 분산성, 접착성이 우수하므로 합성섬유 원사와 직물의 사이즈제 및 가공제로 사용할 수 있다.

<68> 본 발명의 수용성 폴리에스테르-아미드 조성물은 펄프셀룰로즈와 반응성, 접착성, 응집성이 우수하므로 제지사이즈제 및 지력증강제로 사용할 수 있다.

<69> 본 발명의 수용성 폴리에스테르-아미드 조성물은 폐수중의 오니와 반응성, 응

집성이 우수하므로 폐수처리제로 사용할 수 있다.

<70> 본 발명의 수용성 폴리에스텔-아미드 조성물은 함유된 아미드가 에폭시 수지와 반응성이 풍부하고 접착성, 가소성, 용해성이 우수하여 경화제 및 개질제로 사용할 수 있다.

<71> 본 발명에 따라 혼성폐기물로부터 재생된 폴리에스테르-아미드를 이용하면 에폭시 수지를 경화제로 하는 분체도로 조성물을 제조할 수 있다. 본 발명의 재활용방법에 의하여 재생된 폴리에스테르-아미드는 사슬말단에 카르복실기를 2~3개 갖고 있으므로 반응성이 좋고 분산성이 좋다. 또한 블록킹 방지제를 소량첨가해도 저장 안정성이 우수하며, 저연화점 수지이므로 180℃이하에서 10분 정도의 짧은 시간에 경화 반응이 가능하다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라 재생된 폴리에스테르-아미드를 금속용 가열경화형 도료로서 이용하면 도막의 경화온도를 낮출 수 있으므로 고광택, 내열성, 내약품성 등이 우수한 도료 도막을 얻을 수 있다.

<72> 본 발명에 따라 혼성폐기물로부터 재생된 폴리에스테르-아미드를 이용하면 유연성 알키드 바니쉬 도료 및 인쇄잉크를 제조할 수 있다.

<73> 본 발명에 따라 얻어진 폴리에스테르-아미드에 지방산 및 건성유를 첨가하고 반응시켜 얻은 유연성 알키드 바니쉬 도료는 지방족 탄화수소계 용제 또는 방향족 탄화수소계 용제에 용해성이 우수하며, 이를 이용하여 얻은 도료도막은 광택성, 내수성, 내후성이 우수하고 강고하다. 또한, 본 발명에서 얻어진 폴리에스테르-아미드에 착색제 및 첨가제를 첨가하여 제조한 그라비아 잉크는 케톤 용제 및 방향족 탄화수소계 용제의 혼합용제에 대한 용해성이 좋아서 속건성, 부착성, 내마모성,

전뢰성이 우수한 인쇄화면을 얻을 수 있다.

<74> 본 발명에 따라 혼성폐기물로부터 재생된 폴리에스테르-아미드를 이용하면 접착제를 제조할 수도 있다.

<75> 본 발명에 따라 재생한 폴리에스테르-아미드를 베이스 수지로 사용한 핫멜트 접착제는 저연화점, 저용융 점도, 부착성, 내수성, 내약품성, 가속성, 상용성이 우수하므로 종이, 보드류, 가죽, 직물, 목재, 플라스틱, 알루미늄과 같은 금속 등에 우수한 초기 접착성 및 강고한 접착력을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 재생한 폴리에스테르-아미드를 베이스 수지로 하여 유기용제에 용해시켜 얻은 액상 접착제도 또한 상기 기재를 접착하는 데 유용하게 사용될 수 있었다.

<76> 이하 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 혼성폐기물의 재활용방법을 더욱 상세하게 설명하는데, 이는 예시를 위한 것으로서 본 발명의 범위가 이에 의하여 한정되지 않는 것은 물론이다.

<77> <실시예 1>

<78> 교반기, 환류냉각기, 분리기, 온도계, 질소주입구를 구비한 반응기에 혼성폐기물을 분쇄한 칩 400g, 검로진 200g, DBTO 0.3g을 넣고 질소 가스를 주입하면서 250℃로 가열하였다. 혼성폐기물이 점차로 용융되기 시작하면, 교반을 시작하고 이 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 내용물이 투명해지면, 내용물을 150℃로 냉각한 후, 무수말레인산 120g을 가하였다. 개환 반응의 발생열이 더 이상 발생하지 않으면, 반응물을 재가열하여 235℃에서 3시간 반응시켰다. 이 해중합 생성물의 산가는

110mgKOH/g이었다.

<79> 여기에 비스페놀 A의 에틸렌 옥사이드 부가물 200g을 가하고 250℃에서 5시간 동안 탈수하면서 축중합을 한 후 산가 55mgKOH/g에 도달하면 반응생성물을 냉각하였다. 이어서, 상기 반응생성물에 수산화나트륨 50g, 증류수 1500g을 가하여 85℃에서 30분간 교반하여 폴리에스테르-아미드 수지 수용액을 제조하였다. 상기 폴리에스테르-아미드는 산가 39mgKOH/g, 중량평균 분자량 11,500, 연화점 75℃, PH 8.1이었다.

<80> 상기 폴리에스테르-아미드 수지를 중합토너 결합제로 사용하여 중합법으로 토너를 다음과 같이 제조해 본 결과 물성이 좋고 정착성이 우수한 토너를 제조할 수 있었다.

<81> 상기 폴리에스테르-아미드 수지 수용액 100g, 카본블랙(PRINTEX 150T) 3g, 전하제어제(BONTRON S-34) 0.1g, 및 이형제 1g을 혼합하고 분산시킨 후, 이 분산액을 강산성 수용액 중에 투입하여 입자를 생성시켜서 여과하여 얻은 입자를 수세하고 건조하였다. 이 입자 100g에 외첨제 1g을 첨가하고 혼합하여 토너 입자를 제조하였다.

<82> 이 토너 입자를 프린터 카트리지에 충전하고 프린팅을 시행하였다. 화상을 형성시킨 결과 선명한 화상과 정착성이 우수한 화상을 얻을 수 있었다.

<83> <실시예 2>

<84> 혼성폐기물칩 400g, 수침 로진 200g, DBTO 0.3g, 무수트리멜리트산 150g, 네

오펜틸 글리콜 200g을 반응기에 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르-아미드 수지 수용액을 제조하였다. 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지 수용액의 폴리에스테르-아미드의 산가는 30mgKOH/g이었고, 중량평균 분자량은 11,000, 연화점 91℃, PH 8.5이었다.

<85> 상기 수용성 폴리에스테르-아미드 수지를 중합토너 결합제로 사용하여 다음과 같이 중합법으로 토너를 제조한 결과 물성이 좋고 정착성이 우수한 토너를 제조할 수 있었다.

<86> 상기 폴리에스테르-아미드 수지 수용액 100g, 시아닌블루 3g, 전하제어제 (BONTRON S-34) 0.1g, 및 이형제 1g을 혼합하고 분산시킨 후, <실시예1>과 동일하게 입자를 생성시켜서 여과하여 얻은 입자를 수세하고 건조하였다. 얻어진 입자 100g에 외첨제 1g을 첨가하고 혼합하여 청색 토너 입자를 제조하였다.

<87> 이 토너 입자를 프린터 카트리지에 충전하고 프린팅을 시행하였다. 화상을 형성시킨 결과 선명한 화상과 정착성이 우수한 화상을 얻을 수가 있었다.

<88> <실시예 3>

<89> 혼성 폐기물칩 400g, 디에틸렌 글리콜 100g, DBTO 0.3g을 넣고 질소 기류중에서 235℃로 가열하여 3시간동안 해중합 시킨후 내용물이 투명해지면 푸말산 150g을 넣고 220℃로 승온시켜 6시간동안 중축합 반응을 시켜서 폴리에스테르-아미드 수지 수용액을 제조하였다. 중화제로 수산화칼륨 55g을 사용하였다. 얻어진 폴리에스테르-아미드수지 수용액의 폴리에스테르-아미드의 산가는 28mgKOH/g이고 중량평

균 분자량은 11,500, 연화점은 100℃, PH 7.9이었다.

<90> 상기 수지용액 100중량부 자외선 차단제 10중량부를 혼합하여 잘 분산시켜서
현탁촉진제 2중량부가 함유된 500중량부의 수중에 투입하여 현탁시켜 입자를 만들
고 여과하여 얻은 입자를 수세하고 건조하여 합성 수지미립자를 만들어 화장품에
사용하는 체적 평균 입경에 5 μ m 합성수지 미립자를 제조할 수 있었다.

<91> <실시에 4>

<92> 혼성폐기물칩 400g, 에틸렌 글리콜 100g, DBTO 0.3g, 무수트리멜리트산150g
을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의하여 폴리에스테르-아미드
수지 수용액을 제조하였다.

<93> 다만, 중화제로서 수산화나트륨 50g은 수산화암모늄 50g으로 대체되었다.

<94> 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지는 산가 45mgKOH/g, 중량평균
분자량은 12,500, 연화점 105℃, 및 PH 7.7이었다.

<95> 수지용액 100중량부, 향료 5중량부, 자외선 차단제 3중량부, 아크릴에멀전
50중량부를 혼합해서 강산성 수중에 현탁시켜 마이크로캡슐을 얻고 여과하여 수세,
건조시켜 향료 및 자외선 차단제가 코어에 잘 보호된 화장품용 마이크로캡슐을 제
조할 수 있었다.

<96> <실시에 5>

<97> 혼성폐기물칩 400g, 프로필렌 글리콜 100g, DBTO 0.3g, 아디픽산 50g, 무수
말레인산 100g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의하여 폴리에

스테르-아미드 수지 수용액을 제조하였다.

<98> 다만, 중화제로서 수산화나트륨 30g 및 트리에틸아민 35g이 사용되었다. 이렇게하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지는 산가 50mgKOH/g, 중량평균 분자량은 11,700, 및 PH 7.5이었다.

<99> 수지용액 100g, 아크릴 에멀전 50중량부, 도전성 분말 200g, 이형제 3g을 혼합하여 강산성 수중에 현탁시켜 도전성 미립자를 얻고 여과, 수세, 건조시켜 분산성, 전기도전성이 우수한 전자 재료를 제조할 수 있었다.

<100> <실시예 6>

<101> 혼성폐기물칩 400g, 에틸렌글리콜 100g, 수첨로진 100g, OBTO 0.3g, DMSSIP100g, 무스트리메리트산 150g, 트리메틸롤프로판 80g을 반응기에 사입하고 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하고 중화제로 수산화암모늄 50g 대체하고 . 상기 수용성 폴리에스테르-아미드 수지 산가는 30mgKOH/g이고 중량평균 분자량은 12,500, PH 7.1이다

<102> 수지용액 100중량부, 유연제 5중량부, 실리콘 1중량부를 혼합하고 증류수 200중량부를 가하고 폴리에스테르 원사와 직물을 침적시켜 건조시켜 시험한 결과 우수한 부착성과 사이징 효과를 나타냈다.

<103> <실시예 7>

<104> 혼성폐기물칩 350g, 네오펜틸 글리콜 100g, 말레인화 검로진 250g, DBTO 0.3g, 아디픽산 100g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의하여

폴리에스테르-아미드 수지를 제조하고 트리에틸렌테트라민 150g을 가하여 수용화시켜 폴리에스테르-아미드 수용액을 제조하였다.

<105> 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지 수용액의 폴리에스테르-아미드의 산가는 45mgKOH/g, 중량평균 분자량은 11,200, 연화점은 79℃, 및 PH 8.5이었다.

<106> 수지용액 10중량부, 산화전분 2g, 증류수 200중량부를 혼합하여 제지용 사이즈제 및 지력 증강제를 제조하여 파일럿제지기를 사용하여 초지하고 건조시켜 종이를 만들어 보니 사이징 효과와 지질이 우수하였다.

<107> <실시예 8>

<108> 혼성폐기물칩 350g, 네오펜틸 글리콜 100g, 디사이클로펜타디엔 레진 250g, DBTO 0.3g, 무수말레인산 150g을 사용한 것을 제외하고는 실시예3과 동일한 방법에 의하여 폴리에스테르-아미드 수지 수용액을 제조하였다.

<109> 다만, 중화제로서 수산화 암모늄30g, 트리에틸아민 50g을 사용하였다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르-아미드 수지 수용액의 폴리에스테르-아미드는 산가 80mgKOH/g, 중량평균 분자량은 11,900, 연화점 90℃, 및 PH 7.9이었다 수지용액 10중량부, 증류수 200중량부를 혼합 희석하여 세차장에서 배출되는 폐수 1000중량부에 넣으며 강하게 교반하여 정치한 결과 오니가 프록을 형성하며 침전되고 상등액이 수도수처럼 맑아졌다.

<110> <실시예 9>

<111> 혼성폐기물칩 350g, 디에틸렌글리콜 100g, DBTO 0.3g, 다이머산 100g, 아디픽산 100g을 사입하고 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하고 이소프로필알콜 100g을 넣고 트리에틸렌테트라민 100g을 가하여 수용성 폴리에스텔-아미드수지를 제조하였다.

<112> 상기 수용성 폴리에스텔-아미드 수지는 산가 70, 중량평균 분자량은 11,000, PH 7.1이다.

<113> 수지용액 100중량부, 수분산에폭시수지(국도화학KEM-134-60) 300중량부, 경화촉진제 10중량부, 실리콘 오일 1중량부를 혼합하여 교반하여 바니시를 제조하여 유리시편에 도포하여 도막을 형성시킨 결과 접착성이 좋고 광택이 우수한 강건한 도막이 생성되었다.

<114> <실시예 10>

<115> 혼성폐기물칩 400g, 네오펜틸글리콜 70g, 디사이클로펜타디엔 레진 200g, DBTO 0.3g, 이소프탈산 100g 및 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물 120g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의하여 폴리에스테르-아미드 수지를 제조하였다.

<116> 다만, 중화 및 수용화 단계는 생략하고 괴상의 폴리에스테르-아미드 수지로 회수하였다. 상기 괴상의 폴리에스테르-아미드 수지는 산가가 7mgKOH/g이었고, 중량평균 분자량은 19,000, 연화점은 120℃이었다

<117> 괴상수지 100중량부, 샤닌브루 7중량부, 전하제 1중량부, 이형제 3중량부를

혼합하여 니다에 넣고 150℃로 가열하여 혼련시킨후 조분쇄하고 젯트밀로 미분쇄하고 분급하여 입자경 8 μ m의 전자사진용 청색토너를 제조하여 카트리지에 넣고 삼성 전자 레이저 프린터 4300i에 장착하여 인쇄하니 화상이 선명한 청색인쇄물을 얻었다.

<118> <실시예 11>

<119> 혼성폐기물칩 500g, 디에틸렌글리콜 100g, DBTO 0.3g, 무수말레인산 100g, 및 펜타에리쓰리톨 100g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의하여 폴리에스테르-아미드 수지를 제조하였다.

<120> 다만, 중화 및 수용화 단계는 생략하고 괴상의 폴리에스테르-아미드 수지로 회수하였다. 상기 괴상의 폴리에스테르수지는 산가가 5mgKOH/g이었고, 중량평균 분자량은 27,000, 연화점은 140℃이었다.

<121> 괴상수지 100중량부, 카본FW-200 5중량부, 에폭시수지 50중량부, 경화촉진제 1중량부, 흐름조정제 1중량부, 왁스 2중량부를 혼합하여 니다에 넣고 150℃로 가열하여 혼련시켜서 냉각하여 조분쇄, 미분쇄하고 분급하여 입자경 50 μ m분체도료를 제조하였다. 갈바니아 처리된 철판에 정전도장하여 실험용 오븐에서 180℃ 30분 동안 가열 경화시키니 부착력과 내굴곡성, 광택이 우수한 도편을 얻을 수 있었다.

<122> <실시예 12>

<123> 반응기에 혼성폐기물칩 500g, 지방산모노글리세리드 500g, DBTO 0.3g을 넣고 질소기류중에 230℃로 가열하여 3시간 동안 해중합 시킨후 내용물이 투명해 지는

시점에서 검로진 100g을 넣고 내용물이 점도가 낮아지고 투명해지면 무수프탈산 100g을 넣고 235℃에서 3시간동안 키시렌용제환류중에서 반응시켜서 유변성알키드 수지를 제조하고 솔벤트나프사 1100g을 가하고 회석하여 건조제를 첨가하여 도료용 알키드 수지바니스를 제조하였다. 이 바니스는 고풍택, 내수성, 내후성이 우수한 도막을 얻을 수 있다.

<124> 〈실시에 13〉

<125> 혼성 폐기물칩 500g, 트리메틸올프로핀 200g, DBTO 0.5g을 넣고 질소기류중에 235℃로 가열하여 반응 시킨후 PTMEG 150g, 아디픽산 100g을 가하여 220℃에서 3시간동안 반응시킨후 95℃이하로 냉각하여 초산에틸 100g을 가하고 50℃이하에서 DBTDL 0.5g을 가하고 툴리덴다이소시아네이트 200g을 2시간에 걸쳐 50℃를 유지하면서 적가한 후 95℃로 승온하여 3시간동안 더 반응시킨후 냉각하여 초산에틸 200g을 가하여 회석시켜서 폴리우레탄수지유기 용액을 얻었다. 상기 폴리우레탄수지유기용액 100g, 초산에틸 10g, 경화촉진제 2g을 혼합하여 우레탄접착제를 만들어 합성섬유직물에도 양면을 접합시킨 접착면을 내수성, 접착성, 탄성이 우수한 접착면을 얻을 수 있었다.

<126> 〈실시에 14〉

<127> 혼성폐기물칩 400g, 프로필렌글리콜 200g, DBTO 0.5g을 넣고 질소기류중에서 230℃로 가열하여 3시간 반응시킨후 160℃로 감온하여 무수말레인산 250g, 무수프탈산 100g, 플로필렌글리콜 150g을 가하여 220℃로 유지하면서 7시간동안 중축합 반응을 시켜 중합금지제 하이드로퀴논 0.2g을 가하여 냉각시켜 불포화 폴리에스테

로 수지를 얻는다.

<128> 상기 불포화 폴리에스테르 수지 100g을 스티렌모노머 50g(하이드로퀴논 0.1g 함유)에 용해시켜서 코발트옥테이트 1g, MEK퍼옥사이드 1g을 혼합하여 가교경화형 불포화 폴리에스테르-아미드 수지 용액을 얻어 유리섬유시편에 도포하여 SMC성형품을 만들어 폴리에틸렌 필름에 싸서 상온에서 48시간 보관한 후 SMC를 가열성형하여 유리섬유성형판을 얻은 결과 편홀이 없고 강건한 광택이 균일하게 양호한 성형판을 얻을 수가 있었다.

【발명의 효과】

<129> 상기한 바와 같이, 본 발명의 혼성폐기물의 재활용 방법에 따라 제조된 폴리에스테르-아미드 중합체는 착색제를 포함하는 첨가제와의 상용성과 분산성이 우수하고 매체와의 부착성이 우수할 뿐만 아니라 수용화가 가능하다.

<130> 이렇게 하여 혼성폐기물로부터 제조된 폴리에스테르-아미드 중합체 수용액은 합성수지 미립자, 마이크로캡슐, 흡착제, 전자사진용 중합법 토너 결착제, 섬유 가공제, 제지 사이즈제 및 지력증강제, 폐수처리제, 분산제, 시멘트혼화제, 잉크젯 잉크 결착제, 에폭시 수지 경화제 및 개질제, 수분산 에폭시수지 경화제 및 개질제 등의 산업상 유용한 재료로 활용될 수 있고 피상 또는 유기 용액상 폴리에스테르-아미드 수지는 분쇄법 토너의 결착제, 인쇄잉크, 도료, 분체도료, 접착제, 핫멜트 접착제, 방수제, 가교경화형 불포화 폴리에스테르-아미드 수지, 폴리우레탄 수지 등의 산업상 유용한 재료로 활용될 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 해중합 시키는 단계;
- (b) 상기 해중합 생성물을 다가알콜과 중축합 반응시켜 산가 1~150mgKOH/g 의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계; 및
- (c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 산가가 20mgKOH/g 이상인 경우에는 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 괴상 또는 용액 상태로 회수하고, 산가가 20mgKOH/g 이하인 경우에는 괴상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 2】

- 제1항에 있어서, 상기 (a) 단계는,
- (a-1) 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 고체수지 용해제와 반응시켜 1차 해중합하는 단계; 및
- (a-2) 상기 해중합 생성물을 다염기산과 반응시켜 2차 해중합 및 부가반응 (Diels-Alder Reaction)을 시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 고체수지 용해제는 검 로진, 우드 로진, 탈로진, 수침 로진, 말레인화 로진, 로진 에스테르, 피넨 수지, 디펜텐 수지, C5계 석유수지, C9

제 석유수지, 대비(dammar)수지, 코팔(copal) 수지, DCPD수지, 수첨 DCPD수지, 및 말레인화 스티렌수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 고체수지 용해제 대 상기 혼성폐기물의 혼합비는 중량비를 기준으로 1:10~10:1인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 5】

제2항에 있어서, 상기 다염기산은 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디픽산, 아제라인산, 세바신산, 무수테트라하이드로프탈산, 무수말레인산, 푸말산, 이타콘산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 숙신산, 사이클로헥산디카복실산, 및 나프탈렌 디카복실산, 다이머산, C6~C25지방산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 6】

제2항에 있어서, 상기 다염기산은 상기 1차 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~70중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 (a), (b) 단계는 반응물 전체의 중량을 기준으로 0.05~0.5중량%의 반응촉매의 존재하에서 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 (a), (b) 단계는 200~250℃의 온도범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 다가알콜은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1, 3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 지방산 모노글리세리드, 및 지방산모노다가알콜라이드 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 다가알콜은,

상기 (a) 단계의 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~70중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 제조된 폴리에스테르-아미드 중합체는 중량평균분자량이 3,000~50,000인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 제조된 폴리에스테르-아미드 중합체는 연화점이 1~150℃인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 폴리에스테르-아미드 중합체 용액은, (c-1) 상기(b) 단계의 폴리에스테르-아미드 중합체를 염기성 화합물과 반응시켜 중화하는 단계 및

(c-2) 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매에 상기 중화된 폴리에스테르-아미드 중합체를 용해시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 염기성 화합물은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화 리튬 및 유기 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 15】

제13항에 있어서, 상기 염기성 화합물은 상기 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~30중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 16】

제13항에 있어서, 상기 친수성 용매는,

알콜류, 에테르류, 아세톤, 디아세톤알콜, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로푸란, 에틸셀룰로즈, 프로필셀룰로즈, 부틸셀룰로즈, 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 17】

제13항에 있어서, 상기 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매는, 상기 중화된 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~10배 사용되는 것을 특징으로 하는 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 18】

(a) 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합하여 폴리에스테르-아미드 해중합 생성물을 얻는 단계

(b) 상기 해중합 생성물을 다염기산과 반응시킨 후, 다시 그 반응 생성물을 다가알콜과 중축합시켜 사슬말단에 2~3개의 카르복실기를 갖는 산가 1~

150mgKOH/g의 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계 및

(c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 염기성 화합물과 반응시켜 얻은 중화염 형태의 폴리에스테르-아미드 중합체를 물, 친수성 용매 또는 이들의 혼합용매에 분산시켜 수용성 및 수분산 폴리에스테르 수용액을 얻는 단계를 포함하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 상기 염기성 화합물은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화 리튬 및 유기 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 20】

제18항에 있어서, 상기 염기성 화합물은 상기 (b) 단계의 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~30중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 21】

(a) 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 다가알콜과 반응시켜 해중합하고 해중합 안정화 고형수지로 안정화된 폴리에스테르 해중합 생성물을 얻는 단계

(b) 상기 해중합 생성물을 다염기산, DMSIP(디메틸 5-술포이소프탈레이트소듐염) 또는 이들의 혼합물과 중축합 반응시킨 후 다시 산가조절용 다가알콜을 첨가하여 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계 및

(c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물에 용해시킨 수용액 상태, 친수성 유기용매에 용해시킨 유기 용액 상태, 또는 괴상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 22】

제21항에 있어서, 상기 해중합 안정화 고형수지는, 검로진, 우드 로진, 탈로진, 수첨로진, 말레인화 로진, 로진 에스테르, 피넨 수지, 디펜텐 수지, C5계 석유수지, C9계 석유수지, 대머(dammar)수지, 코팔(copal) 수지, DCPD수지, 수첨 DCPD수지, 및 말레인화 스티렌수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 23】

제21항에 있어서, 상기 해중합 안정화 고형수지는 상기 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~100중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 24】

제18항 또는 제21항에 있어서, 상기 다가알콜은, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 지방산모노글리세리드, 및 지방산모노다가알콜라이드, 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을

특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 25】

제18항 또는 제21항에 있어서, 상기 다염기산은,

무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디픽산, 아제라인산, 세바신산, 무수테트라하이드로프탈산, 무수말레인산, 푸말산, 이타콘산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 숙신산, 사이클로헥산디카복실산, 및 나프탈렌 디카복실산, 다이머산, C6~C25지방산 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 26】

제18항 또는 제 21항에 있어서, 상기 다염기산은,

상기 (a) 단계의 해중합 생성물의 중량을 기준으로 1~50중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 27】

(a) 다가알콜과 DMSIP를 포함하는 방향족 디카복실산의 설폰산 알칼리금속염의 잔기가 함유되도록 반응시켜 폴리에스테르 올리고머를 제조하는 단계

(b) 상기 폴리에스테르 올리고머를 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물과 반응시켜 상기 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 해중합시키고, 이어서 에스테르 교환반응을 동반하는 중축합에 의하여 폴리에스테르-아미드 중합체를 얻는 단계

(c) 상기 폴리에스테르-아미드 중합체를 물에 용해시킨 수용액 상태, 친수성 용매에 용해시킨 유기 용액 상태, 또는 과상 상태로 회수하는 단계를 포함하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 28】

제21항 또는 제27항에 있어서, 상기 DMSSIP가 다염기산과 혼합되어 사용될 때 상기 DMSSIP는 상기 다염기산의 중량을 기준으로 1~30중량% 혼합되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 29】

제18항, 제21항 또는 제27항에 있어서, 상기 친수성 용매는, 알콜류, 아세톤, 디아세톤알콜, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에틸셀솔브, 프로필셀솔브, 부틸셀솔브, 테트라하이드로푸란, 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 30】

제18항, 제21항 또는 제27항에 있어서, 상기 친수성 용매는, 상기 (b) 단계의 폴리에스테르-아미드 중합체의 중량을 기준으로 1~100중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법.

【청구항 31】

청구항 제1항, 제18항, 제21항 또는 제27항 기재의 방법에 의하여 얻어진 피상 또는 용액 상태의 폴리에스테르-아미드 수지.

【청구항 32】

제1항, 제18항, 제21항 또는 제27항에 있어서 수용성 폴리에스테르-아미드 수지 조성물은 합성수지 미립자, 마이크로캡슐, 흡착제, 중합법토너의 결착제, 섬유 가공제, 제지사이즈제 및 지력 증강제, 폐수처리제, 분산제, 시멘트혼화제, 방수제, 잉크젯잉크결착제, 에폭시수지경화제 및 개질제, 수분산 에폭시수지경화제 및 개질제 등의 적어도 어느 하나 이상으로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 재활용하여 폴리에스테르-아미드 수지 및 그 제조방법

【청구항 33】

제1항, 제18항, 제21항 또는 제27항에 있어서 상기 재활용된 피상 폴리에스테르-아미드 수지는 분쇄법으로 제조하는 전자 사진용 토너 결착제로 사용되는 것을 특징으로 폴리에스테르-아미드 수지 및 그 제조방법

【청구항 34】

제1항, 제18항, 제21항 또는 제27항에 있어서 상기 재활용된 피상 또는 유기 용매에 용해시킨 유기용액상 폴리에스테르-아미드 수지는 인쇄잉크, 도료, 분체도료, 접착제, 핫멜트 접착제, 방수제등의 적어도 어느하나 이상으로 사용되는 것을 특징

으로 하는 폴리에스테르-아미드 수지 및 그 제조방법

【청구항 35】

(a) 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물을 지방산의 모노글리세리드 또는 지방산의 모노다가알콜라이드와 반응시켜 해중합하여 해중합조성물을 얻는 단계:

(b) 상기 해중합 조성물에 다염기산 및 다가알콜을 가하여 중축합 반응시켜 폴리에스테르-아미드를 포함하는 유지변성 알키드 수지를 얻는 단계: 및

(c) 상기 폴리에스테르-아미드를 포함하는 유지변성 알키드 수지를 솔벤트나프사, 키시렌등 유기용매에 용해시킨 유기용액상태로 회수하는 단계를 포함하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법

【청구항 36】

제 35항에 있어서 상기 재활용된 폴리에스테르-아미드 수지를 포함하는 유지변성 알키드 수지는 인쇄잉크, 도료용 알키드 수지중의 적어도 어느 하나이상으로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르-아미드 수지 및 그 제조방법

【청구항 37】

제 18항에 있어서 (a)단계에서 생성되는 해중합 생성물을 다염기산과 다가알콜과 반응시켜 산가 1~10mgKOH/g, 히드록실가 5~200mgKOH/g인 폴리에스테르-아미드폴리올을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성 폐기물의 재활용 방법

【청구항 38】

제 37항에 있어서 반응생성물인 산가 1~10mgKOH/g, 히드록실가 5~200mgKOH/g인 폴리에스텔-아미드폴리올을 디이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 수지를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성 폐기물의 재활용 방법

【청구항 39】

제 18항에 있어서 (b)단계에서 생성된 폴리에스텔-아미드 중합체에 중합금지제가 함유된 에틸렌성 비닐단량체를 가하여 용해시켜 가교경화형 불포화 폴리에스텔-아미드 수지를 얻는것을 특징으로 하는 폴리에스테르와 폴리아미드 혼성폐기물의 재활용 방법